

LUDWIK SZPERL.

O działaniu siarkowodoru na chlorobezwodniki kwasów. V.

Sur l'action de l'hydrogène sulfuré sur les chloroanhydrides d'acides. V.

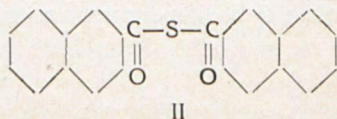
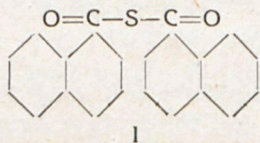
Siarkowodór i chlorki naftoylu.

(Otrzymano 21.IX.1931).

Próby działania siarkowodorem w podwyższonej temp. na chlorek α i β -naftoylu zostały wykonane z pierwszym związkiem bez rozpuszczalnika i we wrzącym roztworze benzenowym, z drugim—tylko w roztworze benzenowym.

Przepuszczanie siarkowodoru przez chlorek α -naftoylu w temp. 120° wywołało, oprócz wydzielania się chlorowodoru, już po kilku godzinach silne zgęstnienie cieczy, a następnie jej zestalenie się na masę smolistą, z której nie udało się wyodrębnić żadnych produktów reakcji.

Działanie siarkowodoru na chlorek α -naftoylu, rozpuszczony w suchym benzenie, odbywa się gładko. Reakcja przebiega dosyć wolno, lecz można ją przeprowadzić do końca, uzyskując produkt surowy niezbyt zanieczyszczony. Po kilku krystalizacjach z acetonu, benzenu i eteru produkt ten topniał w temp. 129—130°. Na podstawie rezultatów analizy i pomiarów ciężaru cząsteczkowego posiada on wzór $C_{22}H_{14}O_2S$ i jest bezwątpienia jednosiarczkiem dwu- α -naftoylu (I).



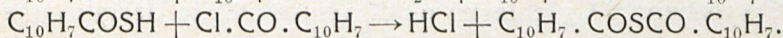
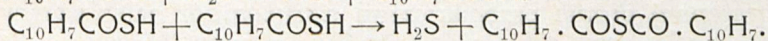
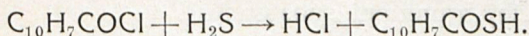
Związek ten krystalizuje z benzenu w postaci bezbarwnych małych igiełek, zebranych w rozetki.

Reakcja pomiędzy chlorkiem β -naftoylu we wrzącym benzenie i siarkowodorem zachodzi, jak można sądzić po nikłym wydzielaniu się chlo-

rowodoru, bardzo wolno. Udało się przyspieszyć ją w pewnym stopniu zapomocą dodania odrobiny chlorku glinowego. Nie doprowadzono jej jednak do końca, gdyż wytwarzanie się, w miarę przeciągającego się ogrzewania, substancyj smolistych, zabarwiających roztwór coraz silniej na kolor wiśniowy, nasuwało obawę rozkładania się już powstałych związków. Po przerwaniu reakcji i usunięciu znacznych ilości niezmiennego chlorku β -naftoylu w postaci kwasu β -naftoesowego, pozostał produkt krystaliczny. Oczyszczony zapomocą wielokrotnej krystalizacji z acetonu i z chloroformu topniał w temp. $134 - 136^{\circ}$, rozkładając się częściowo. Rezultaty jego analizy oraz analogja ze związkiem opisanym wyżej wskazuje, że jest to jednosiarczek dwu- β -naftoylu (II).

Obydwa te siarczki, nienotowane dotychczas w literaturze, wykazują tak względem siebie, jak i w stosunku do jednosiarczków, pochodzących od aromatycznych kwasów jednopierścieniowych¹⁾, znaczne podobieństwo. Rozpuszczają się dobrze w benzenie, chloroformie, dwusiarczku węgla, acetonie, trudniej w alkoholu i w eterze; w nim jednosiarczek dwu- β -naftoylu jest bardzo źle rozpuszczalny. Ich roztwory, zwłaszcza na świetle, żółkną, ulegając stopniowo rozkładowi; ślady wody powodują to samo zjawisko.

Powstawanie jednosiarczku α i β -naftoylu, jako rezultat współdziałania chlorków naftoylu z siarkowodorem, może być wytłumaczone zapomocą przemian, które ilustrują równania następujące:



Należy zaznaczyć, że, podczas gdy jako produkty reakcji chlorku benzoylu i chlorków toluylu we wrzącym roztworze ksylenowym z siarkowodorem występują dwusiarczki i jednosiarczki, to z chlorków α i β -naftoylu, podobnie jak z chlorku naftalylu, tworzą się w roztworze benzenowym wyłącznie jednosiarczki.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

1. Siarkowodór i chlorek α -naftoylu.

Współprac.: Marja Kijewska.

Produktem wyjściowym do otrzymania chlorobezwodnika kwasu α -naftoesowego był naftalen. Zbromowano go, według Glasera²⁾, w roztworze dwusiarczku węgla. Z α -bromonaftalenu metodą Grignarda, przechodząc przez bromek α -naftylomagnezowy, został otrzymany według

¹⁾ L. Szperl, Roczniki Chem. 10, 513 (1930); 11, 753 (1931).

²⁾ Glaser, A. 135, 41 (1865).

wskazówek Acrée¹⁾ go kwas α -naftoesowy. Ten zaś, w myśl opisu v. Brauna²⁾, został zapomocą pięciochloru fosforu przeprowadzony w chlorek α -naftoylu, który, po oczyszczeniu go drogą destylacji, wrzał w temp. 172 — 173° (ciśn. 15 mm) lub w temp. 182 — 183° (ciśn. 24 mm).

90 g chlorku α -naftoylu w szerokiej probówce, zamkniętej korkiem, przez który przechodził termometr, rurka odprowadzająca oraz rurka, dochodząca do dna naczynia do dopływu siarkowodoru, ogrzewano do temp. 120° z jednoczesnem przepuszczaniem siarkowodoru, przechodzącego uprzednio przez kolumnę z CaCl_2 i dwie płóćki z P_2O_5 . Wydzielanie się chlorowodoru rozpoczęło się już w temp. 110°. Po 5 godzinach ogrzewania produkty reakcji widocznie zgęstniały i nabrały barwy czerwono brunatnej. Następnie materiał zgęstniał do tego stopnia, że od czasu do czasu zatykał otwór rurki, doprowadzającej siarkowodor. Po 20 godzinach gęstość wzrosła tak znacznie, że ogrzewanie przerwano. Ostygłe produkty reakcji stanowiły twardą masę. Sproszkowano ją i wyklócono kilkakrotnie z $2\text{n Na}_2\text{CO}_3$, otrzymując z przesączu kwas α -naftoesowy. Po wysuszeniu części w sodzie nierozpuszczalnej, próbowano wyodrębnić z niej substancje krystaliczne zapomocą działania bezwodnym alkoholem, kwasem octowym, acetonem, dwusiarczkiem węgla. Z operacyj tych, oprócz pewnych ilości kwasu α -naftoesowego, nie uzyskano żadnego innego produktu krystalicznego, główna zaś masa materiału pozostała w postaci smolistej brunatnej substancji.

W następnej próbie przepuszczano siarkowodor przez wrzący (temp. około 86°) roztwór 50 g chlorku α -naftoylu w 100 g destylowanego nad sodem benzenu, znajdujący się w kolbie Maasa z termometrem i chłodnicą odwróconą. Gdy po 55 godzinach reakcji, podczas której wydzieliał się chlorowodor, zawartość kolby ostudzono, to z roztworu wydzieliła się substancja krystaliczna. Ciecz została od niej (jej ilość — 14 g) odessana i przelana zpowrotem do kolby Maasa, poczem reakcję prowadzono dalej, aż do zaniku wydzielania się chlorowodoru, co ogółem trwało około 95 godzin.

Z roztworu benzenowego po ukończeniu reakcji wypadła znaczna ilość zaledwie lekko żółtawych kryształków, Odessano je; z przesączu, po wyparowaniu benzenu, otrzymano nową ich porcję. Razem surowa substancja krystaliczna ważyła 35,5 g, a jej temp. topn. wynosiła 122—126°.

Analiza jakościowa wykazała w tej substancji obecność siarki, a traktowanie próbki 2 n Na_2CO_3 dało w rezultacie zaledwie ślady kwasu α -naftoesowego. Po kilkakrotnej krystalizacji z acetonu, benzenu i nakoniec

¹⁾ Acrée, B. 37, 627 (1904).

²⁾ v. Braun, B. 38, 180 (1905).

z eteru produkt miał wygląd białych kryształków, topniejących w temp. 129—130°.

Jego analiza dała wyniki następujące:

- I. Z 0,1613 g substancji otrzymano 0,4562 g CO₂ i 0,0614 g H₂O
 II. „ 0,1552 g „ „ 0,4379 g „ i 0,0588 g „
 III. „ 0,1935 g „ „ 0,1284 g BaSO₄
- Dla C₂₂H₁₄O₂S wyliczono I. C — 77,14, H — 4,12, S — 9,37
 znaleziono II. C — 77,05, H — 4,22
 III. S — 9,11

Cieężar cząsteczkowy oznaczono w benzenie metodą krioskopową.

Rozczynnik	Związek	Obniżenie	Cieęż. cząst.
20,53	0,2064	0,152	330
20,53	0,4242	0,303	339

Cieężar cząsteczkowy wyliczony dla C₂₂H₁₄O₂S = 342,2.

Z danych powyższych wypływa wniosek, że badany produkt jest to jednosiarczek dwu- α -naftoylu.

2. Siarkowodor i chlorek β -naftoylu.

Współprac.: Wacław Lipiński.

Chlorek β -naftoylu został otrzymany w sposób następujący: z β -naftyloaminy, przez dwuazonowanie jej siarczanu, wytworzono siarczan β -naftalenodwuazonowy, który przeprowadzono w nitryl kwasu β -naftoesowego metodą Sandmeyera według wskazówek E. Richtera¹⁾. Z nitrylu, w myśl przepisu E. Besemfeldera²⁾, został otrzymany kwas β -naftoesowy. Ten zaś, stosując pięciochlorek fosforu według P. Vietha³⁾, przerobiono na chlorek β -naftoylu. Użyty do dalszej pracy preparat topniał w temp. 42 — 43°, wrzał w temp. 304 — 307° (ciśn. norm.).

Próbie działania siarkowodoru na chlorek β -naftoylu wykonano z 64 g tego związku rozpuszczonemi w dwukrotnej ilości suchego benzenu. Aparatura—jak w opisanem poprzednio doświadczeniu z chlorkiem α -naftoylu. Ponieważ w ciągu kilkunastogodzinnego ogrzewania do wrzenia chlorowodor wydzielał się bardzo słabo, dodano nieco chlorku glinowego, poczem ogrzewano dalej, uzyskując niezbyt obfite, lecz wyraźnie silniejsze wydzielanie się chlorowodoru. Gdy po 180 godzinach roztwór benzenowy nabrał koloru ciemno wiśniowego, obawiając się rozkładu, wytwarzających się pod działaniem siarkowodoru związków, ogrzewanie przerwano, mimo niezakończonych jeszcze reakcji. Po wyparowaniu benzenu z roztworu, materiału stałego pozostało 54,5 g. Poddano go dwukrotnie wyklócaniu

¹⁾ E. Richter, B. 22, 2449 (1889).

²⁾ E. Besemfelder, A. 266, 187.

³⁾ P. Vieth, B. 18, 1279 (1865); A. 180, 317 (1875).

po kilka godzin z $2n\text{Na}_2\text{CO}_3$. Z tej operacji otrzymano 19,2 g kwasu β -naftoesowego oraz 31,6 g produktu nierozpuszczalnego w sodzie, topniejącego w temp. $110-125^\circ$. Produkt ten rozpuszczał się bardzo dobrze w chloroformie, czterochlorku węgla, benzenie, acetonie, estrze octowym, bardzo słabo w alkoholu i w eterze. Krystalizowano go wielokrotnie z acetonu, a następnie z chloroformu, doprowadzając do możliwie największej czystości. Ma on wygląd białych drobnutkich kryształków. Ogrzewany, topnieje w temp. $134-136^\circ$, ulegając częściowo rozkładowi, co uwiadcza się powstawaniem jeszcze nieco niżej temp. topn. barwy żółtej i jej zmianie na ciemno zieloną podczas topnienia.

Analiza przedstawia się, jak następuje:

I.	Z 0,1853 g substancji otrzymano 0,5233 g CO_2 i 0,0673 g H_2O	
II.	„ 0,2040 g „ „ 0,5764 g „ 0,0755 g „	
III.	„ 0,1520 g „ „	0,1038 g BaSO_4
IV.	„ 0,1543 g „ „	0,1057 g „

Dla $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ wyliczono C — 77,19, H — 4,09, S — 9,36

znaleziono I. C — 77,02, H — 4,06

II. C — 77,06, H — 4,14

III. S — 9,40

IV. S — 9,37

Jak wynika z powyższych analiz produktem działania siarkowodoru na chlorek β -naftoylu jest jednosiarczek dwu- β -naftoylu.

Streszczenie.

W pracy niniejszej opisano współdziałanie siarkowodoru z chlorkiem α i β -naftoylu. Przepuszczanie siarkowodoru przez ogrzany do 120° chlorek α -naftoylu doprowadziło do wytworzenia się smolistej masy, nie poddającej się analizie. Z tegoż chlorku we wrzącym roztworze benzenowym wytworzył się pod działaniem siarkowodoru jednosiarczek dwu- α -naftoylu o temp. topn. $129-130^\circ$. W takich samych warunkach z chlorku β -naftoylu powstał jednosiarczek dwu- β -naftoylu, topniejący z jednoczesnym rozkładem w temp. $134-136^\circ$. Siarczki te nie są dotychczas notowane w literaturze.

Zakład Chemii Organicznej
Politechniki Warszawskiej.

Résumé.

On a étudié la réaction de l'hydrogène sulfuré avec le chlorure de α - et β -naphtoyle. En introduisant l'hydrogène sulfuré dans le chlorure

de α -naphtoyle à la temp. de 120° , on obtient une masse goudronneuse. Au contraire, si l'on applique la solution benzénique de la même substance et si l'on agit avec l'hydrogène sulfuré à la température d'ébullition du dissolvant, on obtient le sulfure de di- α -naphtoyle, dont la temp. de fusion est $129 - 130^{\circ}$. En opérant de la même manière avec le chlorure de β -naphtoyle, on a isolé l'isomère qui fond à la temp. $134 - 136^{\circ}$. Jusqu'à présent les deux sulfides étaient inconnus.

Laboratoire de Chimie Organique
de l'École Polytechnique de Varsovie.

